



M. Smoluchowski

Grundriss d. Koagulationskinetik ...

Grundriss der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

von

M. v. Smoluchowski (Krakau)

I.

Im Nachstehenden soll auf Anregung der geehrten Schriftleitung ein Überblick über eine mathematische Theorie der Koagulation gegeben werden, welche ich im Anschluss an gewisse, weiterhin zu besprechende Untersuchungen Zsigmondy's ausgearbeitet habe.*) Die zahlreichen bisherigen Experimental-Untersuchungen über Koagulationskinetik haben zwar viel interessantes Versuchsmaterial zu Tage gefördert, doch ist es trotz aller Bemühungen nicht recht gelungen, in denselben allgemeine Gesetzmässigkeiten aufzufinden, welche den Koagulationsverlauf rein phänomenologisch nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Reaktionskinetik darstellen und über die Art des eigentlichen Mechanismus der Koagulation Aufschluss geben würden.

Dies rührt vor Allem von zwei Umständen her, die man bisher zu wenig beachtet zu haben scheint:

1). Der Koagulationsverlauf lässt sich gar nicht mittels einer einzigen Variabeln (zB. Zahl der Kolloidteilchen) ~~Konzentration der unkoagulierten Lösung)~~ darstellen, indem im Allgemeinen alle möglichen Grössen-Kategorien von Kolloidteilchen und von koagulierten Aggregaten gleichzeitig vorhanden sind und der Koagulationsvorgang auf deren kombinierter Wechselwirkung beruht. Vergleichbare Resultate sind also nur für solche Lösungen zu erwarten, welche anfänglich ganz analoge Dispersitätszusammensetzung aufweisen, und einfache Gesetzmässigkeiten dürften sich nur dann zu erkennen geben, wenn die Ausgangslösung ganz homogen ist.

2). Es gibt gar kein eindeutiges „Mass der Koagulation", indem sämtliche Grössen, die man hiefür anzusehen pflegt, (zB. Zähigkeit, Tyndall-Effekt, Menge des abscheidbaren Koagulums) in teilweise sehr verwickelter Weise von den Anzahlen, der Grösse, Gestalt der verschiedenen Kolloidteilchen und Aggregate abhängen. Man kann ebensowenig erwarten,

*) M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 17, 557, 585, (1916); Zeitschr. f. phys. Chem. 92, 129 (1917); R. Zsigmondy, Gött. Nachr. 1917, 1.

für jene

des Da

Einfache

Molekü

nicht

des ges

Di

welches

unvollk

und be

scheint.

bequeme

man m

Di

wo man

Sie ist

aus m

näheren

theoretis

Da

gewissen

merklic

anhäng

ist ins

Größe

W

des Da

*) J. Perr

für jene Größen allgemeine kinetische Gesetze zu finden, wie z.B. für die zeitliche Änderung des Dampfdruckes oder der Zähigkeit eines Gemisches mehrerer gegenseitig reagierender Substanzen. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die zeitlichen Änderungen der Molekülzahlen. Ebenso sind bei der Koagulation nur für die zeitlichen Änderungen der ~~momentanen~~ Anzahlen ~~der~~ von Teilchen bestimmter Gattungen relativ einfache Gesetze zu erhoffen, nicht aber für die von denselben abhängenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des gesammten Systems.

Direkt theoretisch verwertbar wäre somit von dem bisherigen Versuchsmaterial nur jenes, welches durch die von Zsigmondy an Goldlösungen ausgebildete und in letzterer Zeit noch vervollkommnete Methode der Teilchenzählungen gewonnen wurde, was angesichts der Schwierigkeit und beschränkten Anwendbarkeit derselben eine empfindliche Einschränkung zu bedeuten scheint. Doch wird sich späterhin zeigen, dass auch die indirekten, in der Anwendung so bequemen Methoden der Viskositätsmessung u. dergl. eine wichtige Rolle spielen können, wenn man nur bei der Deutung ihrer Resultate die obigen Gesichtspunkte gebührend im Auge hält.

Die im Folgenden darzustellende Theorie bezieht sich auf den theoretisch einfachsten Fall: wo man es mit einer ursprünglich aus ganz gleichartigen Teilchen bestehenden Lösung zu tun hat. Sie ist nicht aus einer Zusammenfassung empirischen Beobachtungsmaterials hervorgegangen, sondern aus mathematischen Überlegungen betreffs des Mechanismus der Koagulation, welche ich in näherer Ausführung einer mir von Zsigmondy brieflich vorgeschlagenen Vorstellungsweise ~~—~~ auf theoretischem Wege entwickelt habe.

Dass die Teilchen einer stabilen kolloiden Lösung nicht koagulieren, rührt offenbar von gewissen Abstoßungskräften her, welche bei gegenseitiger unmittelbarer Annäherung derselben merklich werden und mit einer Schutzwirkung ihrer elektrischen Doppelschichten zusammenzuhängen scheinen. Die Existenz dieser (zuerst) von Svedberg und Westgren vermuteten Abstoßungskräfte ist insbesondere durch die Arbeiten von Perrin und Costantin an Gummigutt-Emulsionen *) ~~[illegible]~~ bewiesen ~~worden~~, und ~~[illegible]~~ ist speziell (in jenen Versuchen eine Wirkungssphäre von der Größe ~~[illegible]~~ (1·7 fachen des) Teilchendurchmessers (60 $\mu\mu$) festgestellt worden.

Wird nun die Lösung mit immer größeren Elektrolytmengen versetzt, so verringert sich das Doppelschicht-Potential. Bei einem bestimmten Schalt (Schwellenwert) wird die Stabilitäts-

*) J. Perrin, Compt. R. 158, 1168 (1914), R. Costantin, Compt. R. 158, 1171, 1341 (1914)

grenze überschritten und nun tritt eine Koagulationstendenz auf, welche rasch wächst, wenn der Elektrolytgehalt grösser wird. Das heisst, dass die Schutzwirkung der Doppelschichtladung durch den Elektrolyten teilweise aufgehoben wird oder kurz gesagt: dass die Abtötung einer Anziehungswirkung Platz macht.

Bei grösseren Konzentrationen treten bekanntlich unter Umständen auch Umladungen der Doppelschicht ein. ~~Es~~ Ganz allgemein gibt es aber nach <u>Zsigmondy</u> ein relativ ausgedehntes Konzentrationsgebiet – in der Umgebung des isoelektrischen Punktes – welchem ein Maximalwert der Koagulationsgeschwindigkeit entspricht.

So beobachtete z.B. <u>Zsigmondy</u> den Zeitpunkt t, wo in einer ursprünglich hochroten Goldlösung nach Zusatz von NaCl-Lösung ein durch violettrote Färbung charakterisierter Koagulationszustand eintrat, und fand hiebei folgende zusammengehörige Werte:

NaCl	0·5	1·0	2·0	5	7·5	10	15	20	30	50	cm^3
t	150	12	7·2	7	6·5	7	6	6·7	7·5	7	Sek.

Ebenso instruktiv sind folgende, in einem anderen Falle, bei Benützung von $SrCl_2$ Lösung, erhaltenen Zahlen:

$SrCl_2$	0·1	0·166	0·25	0·5	1·0	2·5	5·0	cm^3
t	77	10	4·5	2·5	2·5	2·5	2·25	Sek.

Bei Goldlösungen bewirken also alle möglichen Elektrolytkonzentrationen, von gewissen Werten aufwärts, immer einen und denselben „raschen" Koagulationsverlauf. Sehr wichtig ist auch die von <u>Zsigmondy</u> und <u>Reitstötter</u> erwiesene Tatsache*), dass diese Maximalwerte der Koagulationsgeschwindigkeit sich als unabhängig von der Art des angewendeten Elektrolyten erweisen.

⌈Diese Tatsachen bilden die Begründung der <u>Zsigmondy</u>'schen Auffassungsweise, derzufolge das weiterhin kurz als „rasche Koagulation" zu bezeichnende Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit einer vollständigen Entladung der Doppelschicht entspricht und davon herrührt, dass hiebei die Anziehungssphären der Teilchen am stärksten ausgebildet sind. Diese Auffassungsweise führt naturgemäss dazu, folgendes Schema der „raschen Koagulation" zu entwerfen:

⌈Wir denken uns, von dem Zeitpunkt an, wo der Elektrolyt zugesetzt wurde, ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R umgeben, innerhalb deren eine so heftige Anziehung herrscht, dass ein jedes andere derartige Teilchen darin festgehalten wird und eine unlösliche Verbindung mit dem ersteren eingeht, sobald sein Mittelpunkt in jene Sphäre hineingerät.

Im ersten Moment ist die Anzahl der Paare von Teilchen, deren Mittelpunkte zufällig gerad

*) Siehe <u>Zsigmondy</u> loc. cit.

eine kleinere Entfernung voneinander besitzen als R, nur verschwindend klein, aber die Brown'sche Bewegung bringt die Teilchen im Laufe der Zeit in alle möglichen Konstellationen, also auch in jene, welche ein Aneinanderhaften derselben verursachen, und so kommt infolge Brown'scher Bewegung und der Existenz der Anziehungssphären eine irreversibel fortschreitende Koagulation zustande. Wichtig ist dabei der Umstand, dass wie Svedberg seinerzeit nachgewiesen hat,*) die Intensität der Brown'schen Bewegung durch den Elektrolytzusatz direkt nicht merklich beeinflusst wird, sondern erst sekundär, infolge der Bildung grösserer Aggregate, eine Änderung erleidet.

Diese Auffassungsweise des Koagulationsvorganges ist eigentlich nur als eine sehr wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen anzusehen, welche den Vorteil bietet, dass sie eine mathematische Formulierung der Koagulationskinetik ermöglicht, während sie die weiteren Fragen nach der Art der Anziehungskräfte, der Struktur der Doppelschichte, nach dem Zusammenhang derselben mit Natur und Zahl der Ionen u.s.w. einstweilen ganz unberührt lässt und deren exakte Lösung späteren Untersuchungen vorbehält. Eine gewisse Idealisierung besteht wohl in der Annahme einer scharfen Abgrenzung der Wirkungssphäre und der unbedingten Wirksamkeit derselben, während in Wirklichkeit allmähliche Übergänge stattfinden, doch dürfte jene vereinfachende Annahme hier gewiss ebenso berechtigt sein, wie wenn in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien die Rede ist.

Das in Rede stehende mathematische Problem lässt sich nun folgendermassen formulieren. Zur Zeit $t=0$ bestehe die Lösung nur aus gleichartigen Primärteilchen, deren Anzahl pro Volumeinheit ν_0 betrage, deren Wirkungsradius R sei und deren Brown'sche Beweglichkeit**) durch eine Geschwindigkeitskonstante D charakterisiert sei; gesucht werden die Anzahlen ~~$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$~~... $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4 \ldots$ der zur Zeit t noch unverkitteten Primärteilchen, sowie der in jenem Zeitpunkt bestehenden zweifachen, dreifachen, vierfachen u.s.w. Teilchen.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun schon durch eine ganz einfache Dimensionsbetrachtung ableiten. Von den (drei obigen) Grössen ν_0, R, D, welche den ganzen Prozess eindeutig bestimmen müssen, ist nämlich bloss D vom Zeitmassstab abhängig und zwar hat es die Dimension eines Diffusionskoeffizienten $(l^2 t^{-1})$. Da nun der wirkliche Koagulationsverlauf nicht vom Zeitmassstab abhängen kann, folgt notwendigerweise, dass die Teilchenzahlen ν bloss Funktionen des Produktes (Dt) sein müssen. Es wird somit die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderliche Zeit – bei gegebenen Werten des ν_0 und R – dem Werte des D umgekehrt

*) The Svedberg, D. Existenz d. Moleküle 1912, S. 105.

**) Definiert durch die bekannte Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat: $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$

propo[illegible]
wo p[illegible]
Änd[illegible]
Zäh[illegible]
anna[illegible]

wir [illegible]
betr[illegible]
Kon[illegible]
eine[illegible]
sowi[illegible]
Teil[illegible]
dass[illegible]
resu[illegible]
dem [illegible]
(
Bere[illegible]
gleich[illegible]
und [illegible]
herr[illegible]
bez[illegible]
Men[illegible]

in [illegible]
in B[illegible]
zu be[illegible]
D[illegible]
im R[illegible]
an d[illegible]

*) Vor[illegible]
**) [illegible]

proportional sein. Da nun nach Einstein für kugelförmige Teilchen gilt: $D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$, ----- (1)
wo μ den Zähigkeitskoeffizienten, a den Teilchenradius bedeutet, so muss die Koagulationszeit bei Änderung der Temperatur nach Maßgabe des Verhältnisses $\frac{\mu}{\Theta}$, also angenähert proportional der Zähigkeit des Mediums variieren.*) Zsigmondy fand das Ergebnis in einigen vorläufigen Versuchen annähernd bestätigt.

Was nun die Ableitung der Gleichungen der Koagulationskinetik anbelangt, so wollen wir hier nur den Gedankengang kurz skizzieren, ohne in Einzelheiten einzugehen. Vorerst betrachten wir einen vereinfachten Idealfall, indem wir uns eines der Teilchen – sozusagen als Kondensationskern – ruhend vorstellen, und überlegen mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ihm eines der übrigen, die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen im Zeitraume t bis $t+dt$ soweit nähern dürfte, dass sein Mittelpunkt in die Wirkungssphäre R des hervorgehobenen Teilchens eintritt und dass es infolgedessen daran haften bleibt. [Es lässt sich leicht nachweisen, dass die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen einer kolloiden Lösung als Gesamtresultat jene Erscheinung ~~geben~~ ergeben, welche man sonst Diffusion zu nennen pflegt, wobei D dem bekannten Diffusionskoeffizienten entspricht.)

(Das eben erwähnte Problem lässt sich infolgedessen in mathematischer Hinsicht auf die Berechnung der Verteilung einer Substanz zurückführen, welche anfangs im ganzen Raume gleichmässig verteilt, vom Zeitpunkte $t=0$ angefangen an eine Kugeloberfläche R herandiffundiert und von dieser so rasch weggesogen wird, dass an der Fläche R immer die Konzentration Null herrscht. Vorausgesetzt, dass die ursprüngliche räumliche Konzentration jener Substanz mit c bezeichnet werde, ergibt sich für die im Zeitraum $t \ldots t+dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge der Ausdruck:

$$J\,dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt$$

in welchem wir zur Vereinfachung das Wurzelglied vernachlässigen wollen, indem wir Zeiträume in Betracht ziehen, die erheblich länger sind, als der Wert $\frac{R^2}{D}$ (welcher z.B. in den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's nur 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden beträgt).

Dementsprechend setzen wir die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, anfangs irgendwo im Raume V gleich wahrscheinlich vorhandenes Teilchen sich im Zeitraume $t \ldots t+dt$ an die Kugel R anlagere: $W_t = \frac{4\pi D R}{V}\,dt$

*) Vorausgesetzt, dass, in Übereinstimmung mit später zu besprechenden experimentellen Ergebnissen, R ~~...~~ von der Temperatur merklich unabhängig ~~angesehen~~ ist.

Nun ist aber zu berücksichtigen, dass das hervorgehobene Teilchen R selber nicht unbeweglich ist, sondern gleichfalls eine Brown'schen Bewegungen ausführt, und zwar lässt sich mathematisch beweisen, dass die Relativbewegung zweier Teilchen, welche für sich Brown'sche Bewegungen nach Massgabe der Beweglichkeitskonstanten D_1, D_2 ausführen, wieder eine Brown'sche Bewegung ist und zwar eine solche, welche durch die Beweglichkeitskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Dieser Umstand erfordert also im obigen Falle eine Verdoppelung des Koeffizienten D.

Wenn man nun zu dem Fall übergeht, dass ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl ν_1 der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -8\pi D R \nu_1 \qquad \text{------------------------ (2)}$$

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und dementsprechend das Integral ergibt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t}$$

Dabei ist aber soweit nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während in Wirklichkeit auch die Bildung mehrfacher Teilchen zu berücksichtigen ist. Die Anzahl der Primärteilchen ν_1 nimmt auch durch die Zusammenstösse mit solchen zwei, drei... fachen Teilchen ab, deren Anzahlen pro Volumeinheit mit ν_2, ν_3 ... u.s.w. bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstösse lässt sich leider nicht ~~mehr~~ streng berechnen, indem das Anziehungsgebiet mehrfacher Teilchen nicht ~~genau~~ kugelförmig sein dürfte, somit die vorige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, dass analoge Beziehungen wie (2) den Einfluss der verschiedenen Kategorien mehrfacher Teilchen angenähert wiedergeben, so dass sich die Gesamtabnahme der Zahl der Primärteilchen durch eine Gleichung darstellen lässt:

$$\frac{1}{8\pi D R}\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_3 - \dots \qquad \text{---------- (3)}$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Kategorien der mehrfachen Teilchen, und das ganze, scheinbar recht komplizierte System dieser Differentialgleichungen lässt sich überraschender Weise ganz leicht integrieren. So ergibt sich für die Anzahl der Primärteilchen die theoretische Gleichung:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1+\beta t]^2} \qquad \text{------------------ (4)}$$

wo β zur Abkürzung für $\beta = 4\pi D R \nu_0$ gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der

Doppelteilchen:

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{\beta t}{[1+\beta t]^3} \qquad \text{---- (5)}$$

und allgemein für die Zahl der k fachen Teilchen:

$$\nu_k = \nu_0 \frac{(\beta t)^{k-1}}{[1+\beta t]^{k+1}} \qquad \text{---- (6)}$$

während die Gesamtzahl aller Teilchen gemäss der Formel abnimmt:

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1+\beta t} \qquad \text{---- (7)}$$

Drücken wir also die relativen Teilchenzahlen $\frac{\nu_1}{\nu_0}$, $\frac{\nu_2}{\nu_0}$ u.s.w. als Funktionen der Zeit aus und zwar so, dass letztere im Maßstab eines Zeitabschnittes $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ aufgetragen wird, welchen wir kurz „Koagulationszeit" nennen wollen, so erhalten wir die in Fig (1) dargestellten reduzierten Koagulationskurven, welche von allen individuellen Bestimmungsstücken, wie Konzentration der Lösung, Art und Grösse der Teilchen, Temperatur u.s.w. unabhängig sein sollten, falls es sich nur um kugelförmige Teilchen handelt. Letztere Grössen beeinflussen alle nur den Maßstab des Zeitparameters T. Die Kurven zeigen anschaulich, wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die Zahl jeder Kategorie von mehrfachen Teilchen von Null an bis zu einem Maximalwert wächst und dann allmählich wieder gegen Null zu abnimmt

Fig (1).

II.

Den ersten Prüfstein für die obige Theorie bildeten Messungen von Zsigmondy an koagulierenden Goldhydrosolen, durch welche, wie gesagt, überhaupt die ganze theoretische Untersuchung angeregt worden war. Sie unterschieden sich von früheren Untersuchungen Reissig's und Galecki's, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ebenfalls mittels Teilchenzählung verfolgt wurde, hauptsächlich dadurch, dass durch die ~~speziell~~ Herstellungsart der Goldlösungen eine besondere Gleichkörnigkeit derselben ~~der Goldlösungen~~ erzielt wurde und dass sie durch relativ grossen Elektrolytzusatz (NaCl) zum Koagulieren gebracht wurden. Da infolgedessen diese „rasche" Koagulation tatsächlich sehr ~~sehr~~ schnell vor sich ging, wurde ein Kunstgriff angewendet, indem der Koagulationsprozess nach der beabsichtigten Zeitspanne durch Vermischung mit einem kräftigen Schutzkolloid (Gummilösung) unterbrochen wurde, worauf erst die Auszählung der Teilchen mittels des Spaltultramikroskops ausführen liess.

Im Folgenden sind für die drei von Zsigmondy angegebenen Versuchsreihen (welche derselbe allerdings nur als vorläufige Ergebnisse bezeichnet) die Zeiten t, die beobachteten Zahlen der Primärteilchen ν_1 (in relativem Maß), die daraus mit Hilfe der Formel (4) folgenden Werte des Koeffizienten β und die mit Hilfe des Mittelwertes von β und derselben Formel rückberechneten Werte der ν_1 angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten ν_0, r

Versuch D.

$\nu_0 = 0{\cdot}80 \cdot 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1·93	—	1·93
2	1·42	(0·083)	1·71
10	1·17	0·0286	1·14
20	0·75	0·0302	0·76
30	0·52	0·0309	0·53

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$

Versuch E.

$\nu_0 = 0{\cdot}552 \cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
2	1·35	(0·105)	1·65
5	1·19	(0·058)	1·31
10	0·85	0·0490	0·93
20	0·52	0·0475	0·54
40	0·29	0·0403	0·25

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$

Versuch F.

$\nu_0 = 0{\cdot}27 \cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
3	1·56	(0·040)	1·76
20	1·02	0·0195	1·04
40	0·66	0·0183	0·64
40	0·76(?)	(0·0153)	0·64
60	0·44	0·0187	0·44
80	0·49(?)	(0·0126)	0·31

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, indem die β-Werte merklich konstant bleiben und die berechneten ν_1 mit den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen*) für 2-5 Sekunden, sowie von jenen welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat, absieht. Dass bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, lässt sich wohl leicht daraus erklären, dass die Vermischung mit dem Schutzkolloid und ~~das Auftreten~~ das Eintreten der Wirkung desselben eine gewisse Zeit erfordert.

Wichtig ist das zahlenmäßige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius $\frac{R}{r}$, welches sich aus dem β Wert ($\beta = 4\pi D R \nu_0$) unter Zuhilfenahme der Formel (1) berechnen lässt. Wäre $\frac{R}{r} = 2$, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden $\frac{R}{r}$ Werte von dieser Größenordnung und beweisen, dass die Koagulation nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahewirkungen verursacht wird, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden. Der allzu kleine Wert der ersten Messungsreihe lässt sich nach Zsigmondy auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weiteres schönes Versuchsmaterial haben auf Anregung Prof. Zsigmondy's A. Westgren u. J. Reitstötter geliefert, indem sie anstatt der Anzahl der Primärteilchen ν_1 die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl $\Sigma\nu$ der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode

*) Dieselben wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Im Folgenden sind für die drei von Zsigmondy angegebenen Versuchsreihen (welche derselbe allerdings nur als vorläufige Ergebnisse bezeichnet) die Zeiten t, die beobachteten Zahlen der Primärteilchen ν_1 (in relativem Maß), die daraus mit Hilfe der Formel (4) folgenden Werte des Koeffizienten β und die mit Hilfe der Mittelwerte von β und derselben Formel zurückberechneten Werte der ν_1 angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten ν_0, r.

Versuch D. $\nu_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$; $r = 13.4\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1.93	—	1.93
2	1.52	(0.083)	1.71
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel: $\beta = 0.0299$; $\frac{R}{r} = 1.40$

Versuch E. $\nu_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$; $r = 29.2\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1.97	—	1.97
2	1.35	(0.105)	1.65
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0473	0.57
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel: $\beta = 0.0456$; $\frac{R}{r} = 3.12$

Versuch F. $\nu_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$; $r = 24.2\ \mu\mu$

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1.97	—	1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
50	0.76 (?)	(0.0153)	0.54
60	0.44	0.0187	0.47
80	0.49 (?)	(0.0126)	0.37

Mittel: $\beta = 0.0188$; $\frac{R}{r} = 2.63$

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, da die β-Werte merklich konstant bleiben und die berechneten ν_1 mit den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen*) für 2–5 Sekunden (?) absieht, sowie von jenen welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat. Daß bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, läßt sich wohl leicht daraus erklären, daß die Vermischung mit dem Salzelektrolyt (?) und ~~[illegible]~~ das Eintreten der Wirkung derselben eine gewisse Zeit erfordert.

Wichtig ist das zahlenmäßige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius $\frac{R}{r}$, welches sich aus dem β Wert ($\beta = 4\pi D R \nu_0$) unter Zuhilfenahme der Formel (1) berechnen läßt. Wäre $\frac{R}{r} = 2$, so würde dies bedeuten, daß die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden $\frac{R}{r}$ Werte von dieser Größenordnung und beweisen, daß die Koagulation nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahewirkungen verursacht wird, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden. Der allzu kleine Wert der ersten Versuchsreihe läßt sich nach Zsigmondy auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weitere ähnliche Versuchsresultate haben auf Anregung Prof. Zsigmondy's A. Westgren u. J. Reitstötter geliefert, indem sie anstatt der Anzahl der Primärteilchen ν_1 die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl $\Sigma\nu$ der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode

*) Dieselben wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

gewisse von Westgren früher ausgearbeitete Abänderungen anwendeten, worüber dieselben in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher berichten werden. Als Beispiel sei hier eine derartige Versuchsreihe*) angeführt, welche sich auf Goldteilchen mit einem Radius 96 μμ und einer Anfangszahl $\nu_0 = 5{\cdot}22 . 10^8$ bezieht:

$t =$	0	60	120	180	300	420	600	900 Sek.
$\Sigma\nu . 10^8 =$	5·22	4·35	3·63	3·38	2·75	2·31	1·95	1·48
$\frac{R}{r} =$		2·56	2·81	2·33	2·32	2·31	2·16	2·19
$\Sigma\nu$ ber.	5·22	4·40	3·81	3·36	2·71	2·27	1·83	1·38

Auch hier ergibt sich also nicht nur eine treffliche Übereinstimmung mit der theoretischen Formel (7) sondern, wie die aus derselben (und (1)) berechneten $\frac{R}{r}$ Werte zeigen, ein ganz ähnliches Resultat bezüglich der Grösse der Wirkungssphäre wie früher, trotz aller Unterschiede des Materials und der Versuchsanordnung. Diese beiden Experimentaluntersuchungen kann man also wohl als gewichtige Beweise für ~~[illegible]~~ unsere Koagulationstheorie betrachten.

III.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich, wie nochmals hervorgehoben sei, auf den Grenzfall der „raschen", durch maximale Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierten Koagulation. Doch scheint mir, dass dieselbe Theorie sich auch auf die langsame Koagulation ausdehnen lässt, wie solche bei teilweiser Entladung der Doppelschicht infolge geringen Elektrolytzusatzes eintritt, und zwar am einfachsten, indem die naheliegende Annahme eingeführt wird, dass in diesem Falle ein Zusammentreffen zweier Teilchen nicht mit Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Vereinigung derselben führt.

Bezeichnet ε diesen Wahrscheinlichkeitsbruch, so bleiben offenbar alle früheren Formeln (4, 5, 6, 7) auch für diesen Fall giltig, falls man nur in denselben den Wert β ersetzt durch:

$$\beta' = \frac{1}{T} = 8\pi R D \varepsilon \nu_0 = \frac{4}{3} \frac{H\Theta}{N} \frac{\varepsilon}{\mu} \nu_0 .$$

Es würden sich also die bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenem Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulationskurven alle mit den Kurven der Fig. 1 durch entsprechende Wahl des Zeitmasstabes zur Deckung bringen lassen. Mit anderen Worten: die Kurven müssten untereinander affin sein, und der Zeitmasstab müsste im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration ν_0 und zum Wirksamkeitskoeffizienten ε stehen.

Bemerkenswerter Weise würde, wie eine nähere Überlegung ergibt, auch dann noch dasselbe Affinitätsgesetz der Koagulationskurven giltig bleiben, wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt

*) Siehe Zsigmondy loc. cit.

hätten, nur wäre dann deren Gestalt durch andere Formeln als (4–7) definiert.

Eine Vergleichung dieser theoretischen Schlüsse mit experimentellem Material lässt sich bisher nur an den mittels ~~direkter~~ indirekter Methoden ausgeführten Untersuchungen anstellen, da die direkte Methode der Teilchenzählung bisher auf langsame Koagulation nicht systematisch angewendet wurde.

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven von Paine*) als empirischer Ausdruck seiner mittels einer originellen Abscheidungsmethode ausgeführten Versuche an $Cu(OH)_2$ festgestellt worden, wobei sich die Koagulationszeiten umgekehrt proportional mit dem Anfangsgehalt ν_0 und mit einer gewissen, zwischen 5 und 6 liegenden Potenz des Elektrolytgehaltes ergaben. Auch die Viskositäts-Untersuchungen**) von Freundlich u. Ishizaka, sowie von Gann u. Freundlich haben die Ähnlichkeit der Kurven bei verschiedenem Elektrolytgehalt bestätigt — allerdings mit Ausnahme der Fälle, wo stark adsorbierbare mehrwertige und organische Ionen ins Spiel traten***) — ergaben jedoch keine Ähnlichkeit für verschiedene Werte des Kolloid-Anfangsgehaltes ν_0; es würde sich zufolge Gann's Messungen der charakteristische Wendepunkt der Viskosität-Zeit-Kurven bei wachsendem ν_0 gegen den Anfangspunkt zu verschieben und schliesslich ganz verschwinden.

Dieser Widerspruch klärt sich aber in einfacher Weise auf, wenn man den eingangs betonten Umstand berücksichtigt, dass nämlich die Viskositätszunahme keinen direkten Maßstab für die Koagulation bildet. Wie ich bei einer früheren Gelegenheit****) bemerkt hatte, rührt das Wachsen der Zähigkeit bei Koagulation vom Zusammenwirken zweier Umstände her: 1). dass die Viskosität einer starre Teilchen enthaltenden Suspension grösser ist als die Viskosität des flüssigen Mediums, 2). dass Teilchenaggregate ein grösseres Volum wirksam „stabilisieren", als die Summe der wirklichen Teilchenvolumina beträgt. Damals hatte ich auch schon darauf hingewiesen, dass die Viskositätszunahme nur für sehr verdünnte Lösungen ~~dem Volum der~~ der Volumkonzentration der Teilchen proportional ist, bei grösserem Volumgehalt aber rascher wächst.

Auch Gann's Messungen zeigen dasselbe und ermöglichen auch die empirische Feststellung

*) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschr. 11, 115, (1912).

**) H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll. Zeitschr. 12, 230 (1913), Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 97 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

***) Offenbar gilt unsere Theorie nur für die Fälle, wo sich der Elektrolytgehalt während der Koagulation nicht ~~ändert~~ merklich ändert, wo also keine starke Adsorption stattfindet, da sonst die Grösse ε nicht konstant wäre.

****) M. v. Smoluchowski, Kolloid. Zeitschr. 18, 190 (1916).

Grundriss einer mathematischen Koagulationskinetik

des Zusammenhanges zwischen der Viskosität und dem „wirksamen Volum". Auf Grund dessen lässt sich nachweisen, dass Gann's Koagulationskurven tatsächlich auch unserem Ähnlichkeitsgesetz in Bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt c_0 vollständig Genüge leisten, wenn man sich nur die Mühe nimmt, aus den direkten Viskositätsdaten die in Betracht kommenden wirksamen Volumwerte herauszuschälen.

Natürlich ist von diesem Standpunkt aus ein jeder Versuch, die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die direkten Viskositätswerte anzuwenden, von vornherein als aussichtslos zu betrachten und ist es nicht zu verwundern, dass die betreffenden Bemühungen*) so wenig Erfolg gezeitigt haben. Andererseits eignen sich auch unsere Formeln (4,5,6,7) selbst nach Einführung des ε-Koeffizienten nicht als exakte Grundlage einer Theorie der Gann'schen Versuche, da es sich bei dem daselbst verwendeten $Al_2(OH)_3$-Kolloid gewiss nicht um kugelförmige Teilchen handelt, sondern vielleicht um Kristallnadeln oder dgl., wie die Bildung des voluminösen Gels vermuten lässt. Immerhin habe ich zeigen können, dass die allgemeine Form der aus Gann's Messungen ableitbaren „reduzierten" Koagulationskurve,**) ~~deren Gestalt~~ sich in einfacher Weise aus den obigen Formeln ~~( )~~ erklären lässt, wenn man die allmähliche Vergrösserung des „wirksamen Volums" infolge der Koagulation ins Auge fasst.

Das Gesagte beweist wohl, dass die theoretische Interpretation der Viskositätskurven koagulierender Kolloide eine recht komplizierte Sache ist und nur mit grosser Vorsicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen gestattet. Doch eignet sich die Viskositätsmethode sehr gut dazu, eine der wichtigsten Fragen dieses Gebietes, die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration, aufzuklären. Hiezu ist es nur nötig, die bei bestimmtem Kolloidgehalt und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Viskositätskurven zu vergleichen und falls sie sich als ähnlich erweisen***), daraus das Verhältnis der betreffenden Zeitparameter abzuleiten. So fand ich z.B. aus den Gann'schen Tabellen, dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl i. L. im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{\cdot}75 : 5{\cdot}92 : 12{\cdot}7$$

*) Siehe z.B. H. Freundlich u. N. Ishizaka, J. Gann loc. cit.

**) Die Gestalt derselben, welche der Formel $f(t) = a + b\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$ entspricht, erinnert einigermassen an die von Freundlich u. Ishizaka dargestellten Viskositätskurven.

***) Abweichungen vom Ähnlichkeitsgesetz weisen auf eine starke Adsorption des wirksamen Elektrolyten oder auf eine Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengrösse hin.

Gann und Freundlich finden nach einer andern, weniger rationellen Methode ziemlich ähnliche Zahlenverhältnisse und schliessen — ähnlich wie früher Paine — dass die Koagulationsgeschwindigkeit einer hohen Potenz (2 bis 8) der Elektrolytkonzentration proportional ist. Dagegen möchte ich bemerken, dass ein Potenzgesetz hier überhaupt von vornherein ausgeschlossen ist, da ja unterhalb ~~eines gewissen~~ des „Schwellenwertes" überhaupt keine merkliche ~~Konzentration~~ Koagulation eintritt, dagegen bei grossen Konzentrationen nach Zsigmondy ein Maximalwert der Geschwindigkeit erreicht wird.

Die empirische Festlegung dieser Verhältniswerte im ganzen Konzentrationsbereiche würde sehr wichtige quantitative Aufschlüsse über die Wirksamkeit verschiedener Ionenarten geben, und hier eröffnet sich auf Grund unserer Theorie ein weites Feld für exakte systematische Arbeit. Dieselbe würde es ermöglichen, die Natur der koagulierenden Anziehungswirkungen näher zu präzisieren, und ~~so~~ würde zum weiteren Ausbau der oben dargelegten ~~Theorie~~ Koagulationstheorie beitragen, deren allgemeine Grundsätze durch das vorliegende Tatsachenmaterial wohl ~~bereits~~ als genügend sichergestellt betrachtet werden können.

Adresse: Prof. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27

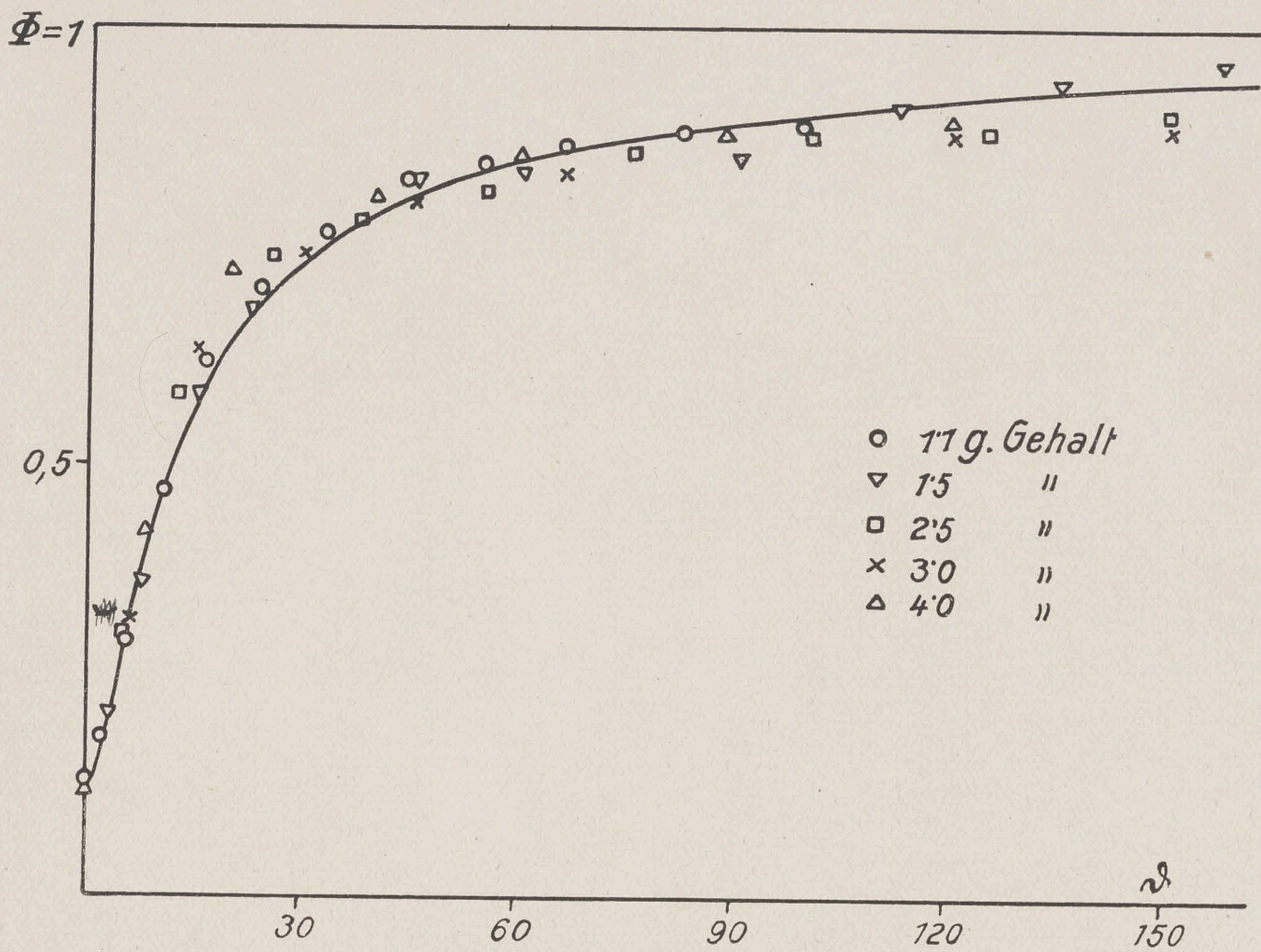


Fig 3

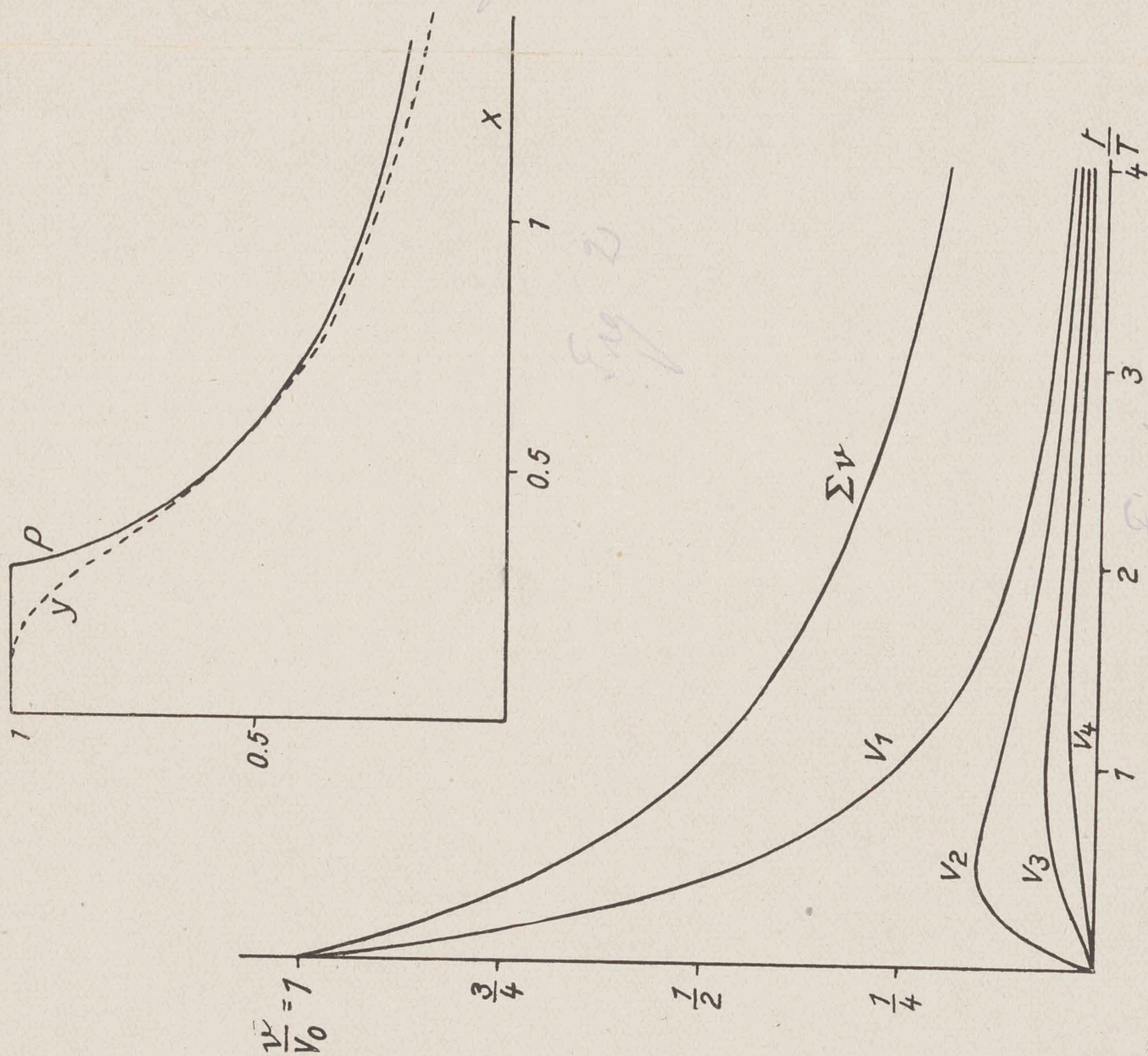
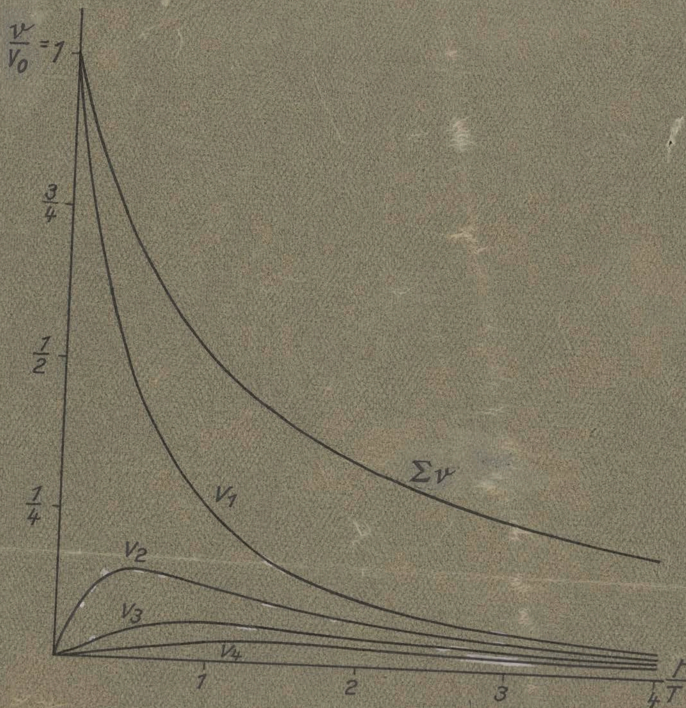


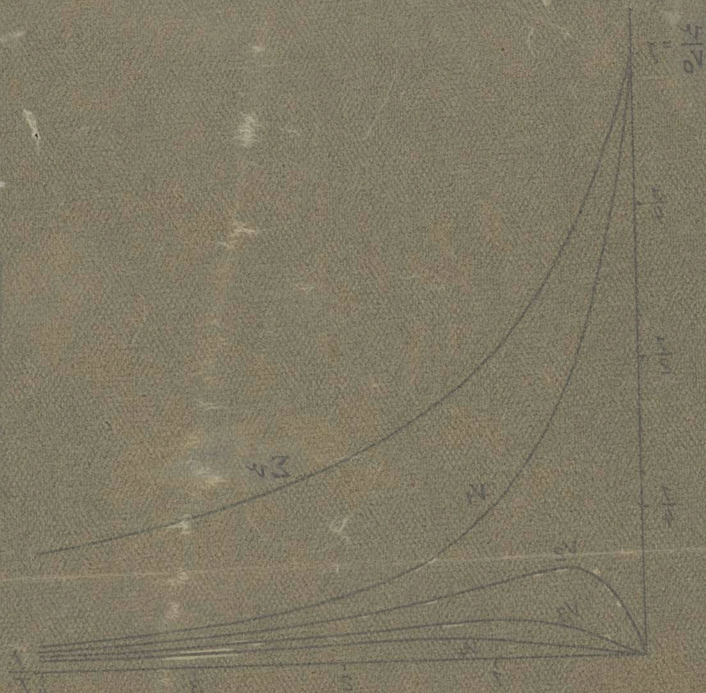
Fig 2

Fig 1



$\frac{\nu}{\nu_0}=1$
$\frac{3}{4}$
$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{4}$
$\Sigma\nu$
ν_1
ν_2
ν_3
ν_4
1
2
3
4
$\frac{t}{T}$

fig 1.



16

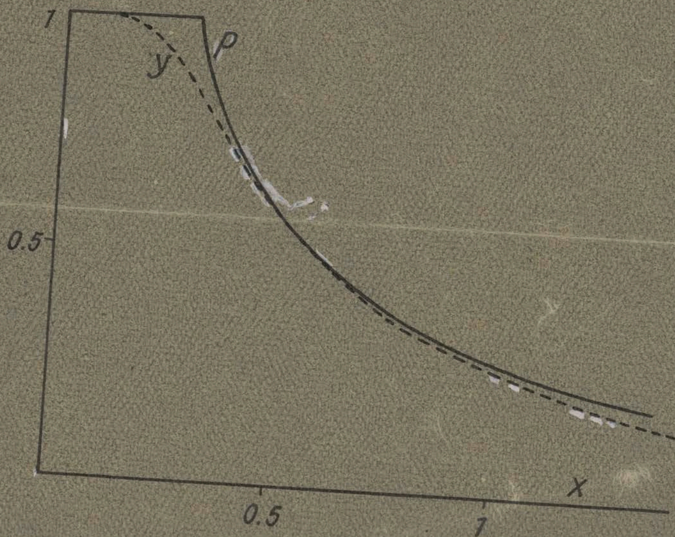


fig. 2.



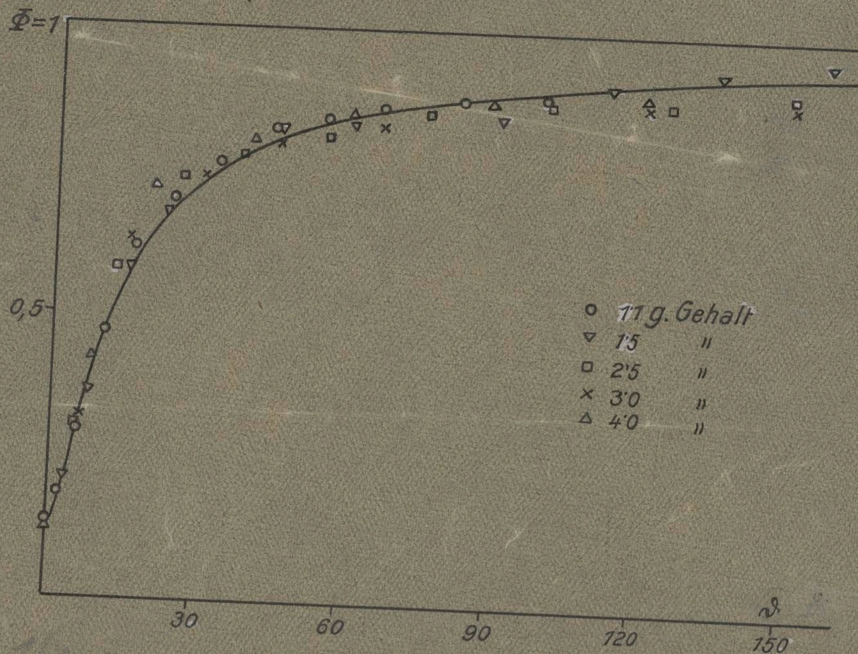
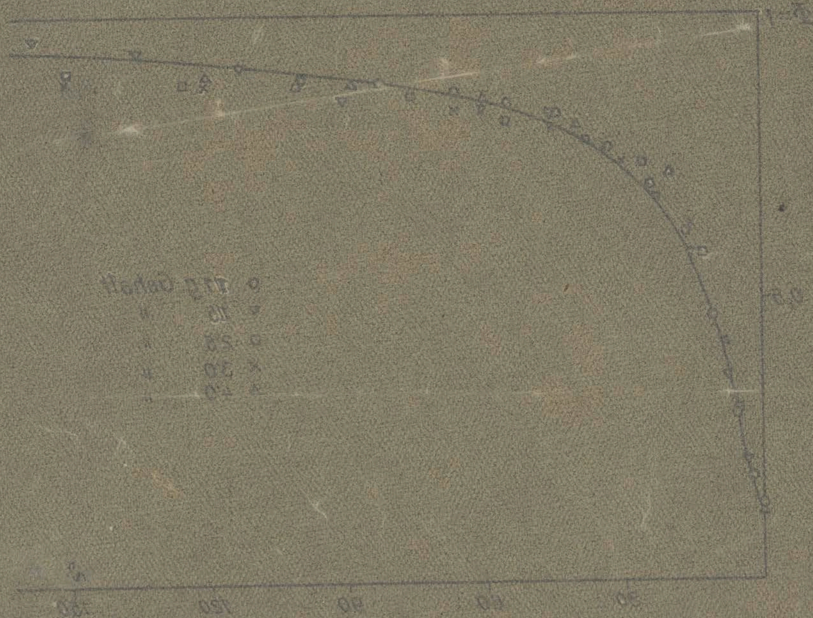
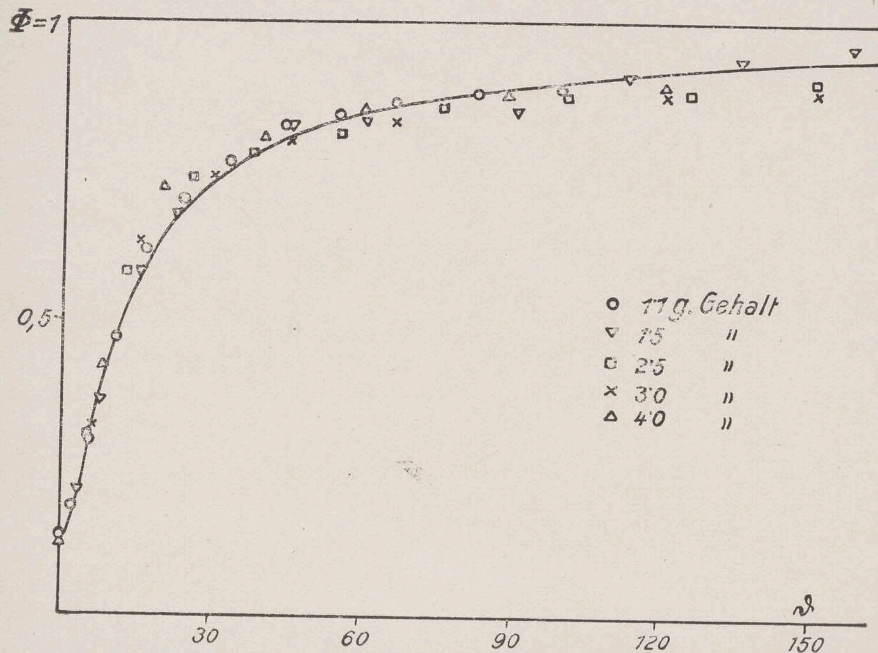
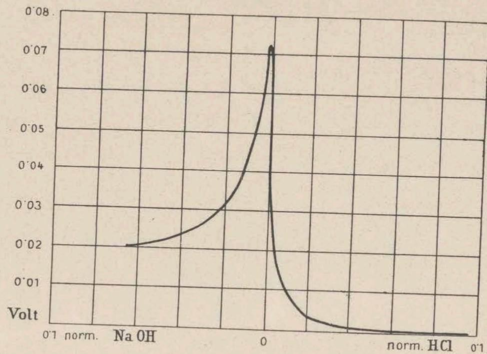


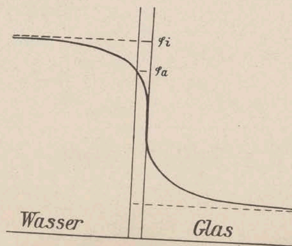
Fig 3





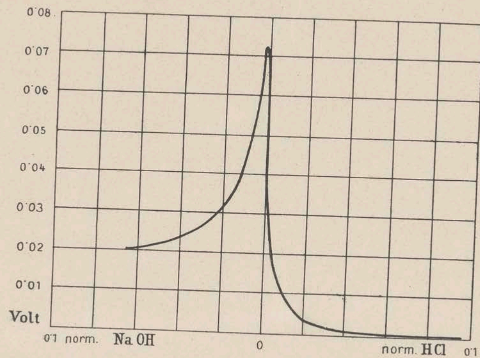
17
Φ=1
0,5
1'1 g. Gehalt
1'5 "
2'5 "
3'0 "
4'0 "
30
60
90
120
150
ϑ

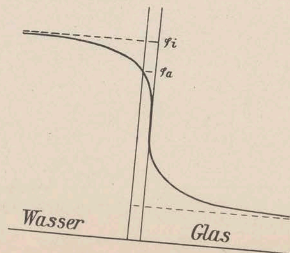

0'08
0'07
0'06
0'05
0'04
0'03
0'02
0'01
Volt
0'1 norm. Na OH
0
norm. HCl 0'1


φi
φa
Wasser
Glas

Graetz, Handbuch

Art. Smoluchowski


0·08
0·07
0·06
0·05
0·04
0·03
0·02
0·01
Volt
0·1 norm. Na OH
0
norm. HCl 0·1


φ_i
φ_a
Wasser
Glas

20

Anbei empfangen Sie Abzüge Ihrer photographisch übertragenen Abbildungen; Änderungen können an den bereits geätzten Klischees nicht mehr vorgenommen werden.

Die Vorlagen folgen hiermit zurück.

Leipzig, Mittelstraße 2. *Wilhelm Engelmann.*

Abschrift aus Kolloid-Zeitschrift

(Wo. Ostwald)

Grundriss einer mathem. Koagulationskinetik

Leipzig 14/7 1917

[82]

i. Kolloid Z. 21 (1917)

S. 98–104

$2{\cdot}75 = \left(\frac{100}{80}\right)^x$

$0{\cdot}4393 = x\,0{\cdot}0969$

$0{\cdot}6428 =$ $x = 4{\cdot}53$

$-\,9863$

6565

7723
4393
$0{\cdot}3330 \quad = \left(\frac{80}{70}\right)^x = x\,{\cdot}0580$

5224
7634
$7590 \quad x = 5{\cdot}74$

9031
8451

1038
7723
2315

3645
8254
5391

8451
7782
0669

$x = 3{\cdot}46$

Grundriss einer mathematischen Koagulationskinetik.

Im Nachstehenden soll auf Anregung der geehrten Redaktion ein Überblick über eine mathematische Theorie der Koagulation gegeben werden, welche ich im Anschlusse an gewisse Untersuchungen Zsigmondy's ausgearbeitet habe und teilweise in anderem Zusammenhang bereits an anderer Stelle veröffentlicht habe.

Die zahlreichen bisherigen experimentellen Untersuchungen über Koagulationskinetik haben zwar viel interessantes Versuchsmaterial zu Tage gefördert, doch ist es trotz aller Bemühungen nicht recht gelungen, die dunklen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche den Koagulationsverlauf rein phänomenologisch nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Reaktionskinetik darstellen und über die Art des eigentlichen Mechanismus der Koagulation Aufschluss geben würden.

[x] Siehe die Unzulänglichkeit der von Freundlich, Ishizaka, Zsigmondy u. a. verwendeten Formeln.

Dies rührt vor Allem von zwei Umständen her, die man bisher zu wenig beachtet zu haben scheint:

1). Der Koagulationsverlauf lässt sich gar nicht mittels einer einzigen Variabeln (Konzentration der unkoagulierten Lösung) darstellen, in dem im Allgemeinen alle möglichen Größen-Kategorien von Kolloidteilchen und von koagulierten Aggregaten vorhanden sind (und der Koagulationsvorgang auf deren Wechselwirkung beruht). Vergleichbare Resultate sind also für solche Lösungen nur zu erwarten, (gleicher) Dispersitätszusammensetzung aufweisen, und die einfachsten Gesetzmäßigkeiten dürften sich dann zu erkennen geben, falls die Ausgangslösungen ganz homogen sind.

2). Es gibt gar kein (eindeutiges) „direktes" Maß der Koagulation, indem sämtliche Größen die man bisher anzusehen pflegt (z. B. Zähigkeit, Tyndall Effekt, Ausmaß des abscheidbaren Koagulums) in teilweise sehr verwickelter Weise von den (Anzahlen der vorhandenen Kolloidteilchen und Aggregate) Größe, Gestalt u. s. w.) abhängen.

Man kann (für jene Größen ebensowenig erwarten), allgemeine (einfache) Gesetze zu finden, wie z. B. für die zeitliche Änderung des Dampfdruckes, oder die Zähigkeit eines Gemisches mehrerer gegenseitig reagierender Substanzen. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die (zeitlichen Änderungen der) Molekülzahlen. Ebenso sind bei der Koagulation nur für die (zeitlichen Änderungen der (momentanen) Anzahlen der Teilchen bestimmter Gattungen (relativ) einfache Gesetze zu erhoffen, nicht aber für die von denselben abhängenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des gesammten Systems.

Direkt (theoretisch) verwertbar wäre somit von dem bisherigen (Versuchsmaterial nur jenes welches durch die von Zsigmondy an Goldsolen (und in letzterer Zeit noch vervollkommnete) ausgebildete) Methode der Teilchenzählungen gewonnen wurde — was eine sehr (empfindliche) Einschränkung (angesichts der Schwierigkeit und Umständlichkeit dieser Methode) zu bedeuten scheint. Doch wird sich späterhin zeigen, dass die (indirekten) (so bequemen) Methoden der Viskositätsmessung u. dgl. eine wichtige Rolle zu spielen können, wenn man nur bei der Interpretation ihrer Resultate die obigen Gesichtspunkte gebührend im Auge hält.

Die im Folgenden darzustellende Theorie bezieht sich auf den einfachsten Fall

Die im Folgenden darzustellende mathematische Theorie … auf den … denkbar einfachsten Fall …, wo man es mit einer ursprünglich aus ganz gleichartigen Teilchen bestehenden Lösung zu tun hat; sie ist nicht aus einer empirischen Zusammenfassung faktischen Beobachtungsmaterials hervorgegangen, sondern aus mathematischen Überlegungen betreffs des Mechanismus der Koagulation, welche ich vom theoretischen Standpunkt aus in näherer Ausführung einer mir von Zsigmondy beispielsweise vorgeschlagenen Vorstellungsweise entwickelt habe.

Dass die Teilchen einer stabilen kolloiden Lösung nicht koagulieren, rührt offenbar von gewissen, bei gegenseitiger unmittelbarer Annäherung derselben (Abstossungskräften her, welche) merklich werden und mit einer Schutzwirkung ihrer elektrischen Doppelschichte zusammenzuhängen scheinen. Die Existenz dieser Abstossungskräfte ist insbesondere durch die Arbeiten von (von Sventberg und Westgren vermuteten in vielen Fällen) Perrin und Costantin an Gummiguttemulsionen wohl als ganz gesichert bewiesen anzusehen. x) deren Wirkungssphäre der Grössenordnung d. Teilchendurchmessers entsprechend festgestellt wurde.

Wird nun die Lösung mit immer grösseren Elektrolytmengen versetzt, so verringert sich das Doppelschicht-Potential. Bei einem bestimmten Gehalt (Schwellenwert) wird die Stabilitätsgrenze überschritten und nun tritt eine Koagulationstendenz auf, welche rasch wächst, wenn der Elektrolytgehalt grösser wird.

Das heisst, dass die Schutzwirkung der Doppelschichtladung durch den Elektrolyten teilweise aufgehoben wird

oder kurz gesagt: dass die Abstossung einer Anziehungswirkung Platz macht.

Bei grösseren Konzentrationen können unter Umständen bekanntlich auch Umladungen der Doppelschichte eintreten. Im allgemeinen gibt es aber nach Zsigmondy ein relativ ausgedehntes Konzentrationsgebiet – in der Umgebung des isoelektrischen Punktes – welchem ein Maximalwert der (Koagulationsgeschwindigkeit entspricht.

So beobachtete z.B. Zsigmondy (den Zeitpunkt t, wo in einer bestimmten ursprünglich hochroten Goldlösung nach Zusatz von NaCl-Lösung ein (durch violettrote Färbung charakterisierter Koagulationszustand eintrat und fand hiebei folgende zusammengehörige Werte

NaCl	0·5	1·0	2·0	5	7·5	10	15	20	30	50	cm³
t	150	12	7·2	7	6·5	7	6	6·7	7·5	7	Sekunden

Ebenso instructiv sind folgende
In einem anderen Falle erhaltenen Zahlen bei Benützung von $BaCl_2$ [illegible]:

$BaCl_2$	0·1	0·166	0·25	0·5	1·0	2·5	5·0	cm³
t	77	10	4·5	2·5	2·5	2·5	2·25	Sek.

Bei Goldlösungen bewirken also alle möglichen Elektrolytkonzentrationen von gewissen Werten aufwärts immer einen und denselben „raschen" Koagulationsverlauf (Sehr wichtig ist auch die … von Zsigmondy und Reitstötter erwiesene Tatsache, dass) Maximalwerte der Koagulationsgeschwindigkeit sich als unabhängig von der Art des angewendeten Elektrolyten erweisen.

*)

Ph Z 17, 557, 585, 1916   Z ph Ch. 92, 129, 1917

Ergänzung: Gött Nachr. 1917, 1.

welche ausführlich ganz ana

~~Zsigmondy fasst diese Tatsachen dahin zusammen, dass~~

Diese Tatsachen bilden die Begründung der Zsigmondy'schen Auffassungsweise, derzufolge das Maximum der (weiterhin kurz als „rasche Koagulation" zu bezeichnende) Koagulationsgeschwindigkeit einer vollständigen Entladung der Doppelschicht entspricht, und davon herrührt, dass hierbei die Anziehungssphären der Teilchen am stärksten ausgebildet sind. Diese Auffassungsweise führt naturgemäß dazu folgendes Schema der („raschen") Koagulation zu entwerfen:

Wir denken uns jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre (Wirkungssphäre, Kugelsphäre) vom Radius R umgeben, innerhalb deren eine so heftige Anziehung herrscht, dass jedes andere derartige Teilchen darin festgehalten wird und mit dem ersten eine unlösliche Vereinigung stattfindet, sobald sein Mittelpunkt in jene Sphäre hineingerät.

Im ersten Moment ist die Anzahl der Paare von Teilchen deren Mittelpunkte zufällig gerade eine kleinere Entfernung von einander haben als R, nur verschwindend klein, aber die Brown'sche Bewegung bringt die Teilchen im Laufe der Zeit in alle möglichen Konstellationen, also auch in jene welche ein Aneinanderhaften derselben verursachen, und so kommt infolge Brown'scher Bewegung und der Existenz der Anziehungssphären eine immer weiter fortschreitende Koagulation zustande. Wichtig ist dabei der Umstand, dass wie Svedberg neuerdings nachgewiesen hat, die Intensität der Brown'schen Bewegung nicht direkt durch den Elektrolytzusatz merklich beeinflusst wird, sondern erst sekundär, infolge der Bildung größerer Aggregate eine Änderung erleidet.

→ Dieses Schema lässt die weitern Fragen nach der Art der Anziehungskräfte, der Struktur der Doppelschicht (nach dem Zusammenhang derselben mit Natur und Zahl der Ionen u.s.w. einstweilen ganz unberührt und lässt deren exakte Lösung späteren Untersuchungen vorbehält.

Eine gewisse Idealisierung besteht wohl in der Annahme einer scharfen Abgrenzung der Wirkungssphäre der unbedingten Wirksamkeit und des völligen Haftens in derselben, während in Wirklichkeit gewiss allmähliche Übergänge stattfinden, doch dürfte jene Annahme der absoluten Wirksamkeit hier gerade ebenso berechtigt sein wie wenn in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien die Rede ist.

32 | $\frac{550 \cdot 6}{320} = 8$

Das uns interessierende mathematische Problem lässt sich nun folgendermaßen formulieren. Zur Zeit t = 0 bestehe die Lösung nur aus gleichartigen Primärteilchen deren Anzahl pro Volumeinheit ν_0 betrage, deren Wirkungsradius R sei (und deren Brown'sche Beweglichkeit durch ihre (Diffusionskoeffizienten) D Geschwindigkeitskonstante *) charakterisiert sei; gesucht wird die Anzahl ν_1 der zur Zeit t noch unverketteten Primärteilchen sowie die in jenem Zeitpunkt bestehenden zweifachen, dreifachen, vierfachen u.s.w. Teilchen ($\nu_2\ \nu_3\ \nu_4$).

Gewisse Schlüsse lassen sich nun schon durch eine ganz einfache Dimensionsbetrachtung ableiten. Von den obigen drei Größen ν_0, R, D, welche den ganzen Prozess eindeutig bestimmen müssen, ist nämlich bloß D vom Zeitmaßstab abhängig und zwar hat es die Dimension eines Diffusionskoeffizienten $D \sim l^2 t^{-1}$. Da nun der weitere Koagulationsverlauf nicht vom Zeitmaßstab abhängen kann, folgt notwendigerweise dass die Teilchenzahlen ν als eine Funktion (Mode) des Produktes (Dt) sein müssen.

*) Definiert durch die bekannte Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ Vgl. Smol. Phys. Z. 18, 57, 1916

Es wird somit die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderliche Zeit – bei gegebenen Werten des ν_0 und R – dem Werte des D umgekehrt proportional sein.

Da nun nach Einstein für kugelförmige Teilchen $D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$, wo μ den Zähigkeitskoeffizienten, a den Teilchenradius bedeutet, so muss die Koagulationszeit bei Änderung der Temperatur nach Maßgabe des Verhältnisses $\frac{\mu}{\Theta}$, also angenähert proportional der Zähigkeit des Mediums variieren *) vorausgesetzt dass in Übereinstimmung mit später zu besprechenden experimentellen Ergebnissen R als unabhängig von der Temperatur angesehen wird. Zsigmondy's (fand das Ergebnis in einigen) vorläufigen Versuchen angenähert bestätigt.

Was nun die Ableitung der Gleichungen der Koagulationskinetik anbelangt, so wollen wir hier nur den Gedankengang kurz skizzieren, ohne in Einzelheiten einzugehen.

Vorerst betrachten wir einen vereinfachten Idealfall, indem wir uns ein Teilchen (sozusagen als Kondensationskern) ruhend vorstellen und überlegen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ihm eines der übrigen (die Brown'sche Bewegung ausführenden) Teilchen im Zeitraum von t bis $t+dt$ soweit nähern dürfte, dass sein Mittelpunkt in die Wirkungssphäre R des herausgehobenen Teilchens eintritt und infolgedessen daran haften bleibt. Es lässt sich leicht nachweisen, dass die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen einer kolloiden Lösung als Gesamtresultat jene Erscheinung ergeben, welche man sonst Diffusion zu nennen pflegt (wobei D dem bekannten Diffusionsquotienten entspricht). Das oben erwähnte Problem (in mathematischer Hinsicht) lässt sich infolgedessen auf die Berechnung der Verteilung einer Substanz zurückführen, welche (anfangs im ganzen Raume gleichmäßig verteilt) an eine Kugeloberfläche R herandiffundiert und von dieser so rasch weggesogen wird, dass an der Fläche R immer die Konzentration Null herrscht.

Vorausgesetzt dass die ursprüngliche räumliche Konzentration jener Substanz mit c bezeichnet wird, ergibt sich für die im Zeitraum t ... $t+dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge der Ausdruck

$$J\,dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt$$

in welchem wir zur Vereinfachung das Wurzelglied vernachlässigen ...., indem wir Zeiträume in Betracht ziehen, die erheblich länger sind, als der Wert $\frac{R^2}{D}$ (welcher z.B. in den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's nur 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden beträgt).

Dementsprechend setzen wir die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, anfangs irgendwo im Raume V gleichwahrscheinlich vorhandenes Teilchen sich im Zeitraume t.... $t+dt$ an die Kugel R anlagert:

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\,dt$$

Nun ist aber zu berücksichtigen, dass das herausgehobene Teilchen R selber nicht unbeweglich ist sondern gleichfalls eine Brown'sche Bewegungen ausführt, und zwar lässt sich mathematisch beweisen, dass die Relativbewegung zweier Teilchen, welche für sich Brown'sche Bewegungen nach Maßgabe der Beweglichkeitskonstanten D_1, D_2 ausführen, wieder eine Brown'sche Bewegung ist und zwar eine solche, welche durch die Beweglichkeitskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Dieser Umstand erfordert also im obigen Falle eine Verdopplung des Koeffizienten D.

von dem Zeitpunkte an, wo der Elektrolyt zugesetzt wurde

Diese Auffassung ~~ein~~ des Koagulationsvorganges ist eigentlich ~~nur~~ eine sehr wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen, ~~welche~~ [menschen] eine präzise mathematische Behandlung der Koagulationskinetik gestattet, während sie die [den Vorteil bietet dass sie]

Wenn man nun zu dem Fall übergeht, dass ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl ν_1 der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1^2}\frac{d\nu_1}{dt} = -8\pi DR\nu_1$$

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und dementsprechend das Integral ergibt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+8\pi DR\nu_0 t}$$

Dabei ist aber soweit nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während auch die Bildung mehrfacher Teilchen zu berücksichtigen ist. In Wirklichkeit nimmt die Anzahl der Primärteilchen ν_1 auch durch die Zusammenstösse mit solchen zwei-, drei-.. fachen Teilchen ab, deren Anzahlen pro Volumeinheit mit ν_2, ν_3 usw. bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstösse lässt sich leider nicht mehr streng berechnen, indem das Anziehungsgebiet mehrfacher Teilchen nicht genau kugelförmig ist, womit die obige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, dass analoge Beziehungen wie ( ) den Einfluss der verschiedenen Kategorien mehrfacher Teilchen angenähert wiedergeben, so dass sich die Gesamtabnahme der Zahl der Primärteilchen durch eine angenäherte Gleichung darstellen lässt:

$$\frac{1}{8\pi DR}\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1-\nu_2-\nu_3-$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Kategorien der mehrfachen Teilchen und das ganze scheinbar recht komplizierte System dieser Differentialgleichungen lässt sich überraschender Weise ganz leicht integrieren.

Dies ergibt für die Anzahl der Primärteilchen die theoretische Gleichung

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1+\beta t]^2}$$

wo β zur Abkürzung für $\beta = 4\pi DR\nu_0$ gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der Doppelteilchen:

$$\nu_2 = \nu_0\frac{\beta t}{[1+\beta t]^3}$$

und allgemein für die Zahl k facher Teilchen:

$$\nu_k = \nu_0\frac{(\beta t)^{k-1}}{[1+\beta t]^{k+1}}$$

während die Gesamtzahl aller Teilchen dagegen gemäss der Formel abnimmt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\beta t}$$

Drückt man also die relativen Teilchenzahlen $\frac{\nu_1}{\nu_0}$ usw. als Funktionen der Zeit aus, und zwar so dass letztere im Maßstab eines Zeitabschnittes $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DR\nu_0}$ aufgetragen wird, welchen wir kurz „Koagulationszeit" nennen wollen, so erhalten wir die in Fig. (1) dargestellten reduzierten Koagulationskurven, welche von allen individuellen Bestimmungsstücken, wie Konzentration der Lösung, Art und Grösse der Teilchen, Temperatur usw. unabhängig sein sollten, falls es sich nur um kugelförmige Teilchen handelt. Letztere Grössen beeinflussen alle nur den Maßstab des Zeitparameters T. Man sieht anschaulich wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die

Nimmt man nun in dem Falle überlegt, dass ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl ν_1 der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -8\pi D R \nu_1$$

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und das Integral ergibt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1+8\pi D R \nu_0 t}$$

Dabei ist aber einzig nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während in Wirklichkeit die Anzahl der Primärteilchen ν_1 auch infolge der Zusammenstösse mit den [illegible] Teilchen usw. abnimmt, sowie die Teilchen als deren Anzahl pro Volumeinheit mit ν_2, ν_3 ... bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstösse lässt sich auch leicht nicht mehr streng berechnen, indem mehrfache Teilchen nicht genau Kugelform besitzen, womit die obige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, dass analoge Gleichungen wie ( ) auch dann gelten, so dass die Gesamtzahl der verschiedenen Kategorien der Teilchen angenähert wiedergeben, so dass die Gesamtzahl der Primärteilchen durch eine Gleichung angenähert darstellen lässt:

$$\frac{1}{8\pi D R}\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_3 - \ldots$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die Kategorien der mehrfachen Teilchen und das ganze System dieser Differentialgleichungen lässt sich überraschend einfach leicht integrieren.

Dies ergibt für die Anzahl der Primärteilchen die Gleichung

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1+\beta t]^2}$$

wo β zur Abkürzung für $\beta = 4\pi D R \nu_0$ gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der Doppelteilchen:

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{\beta t}{[1+\beta t]^3}$$

und allgemein für die Zahl k-facher Teilchen:

$$\nu_k = \nu_0 \frac{(\beta t)^{k-1}}{[1+\beta t]^{k+1}}$$

Die Gesamtzahl aller Teilchen vermindert dagegen nach dem Gesetz:

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1+\beta t}$$

Drückt man die Teilchenzahlen als Funktionen der Zeit aus, welche in Einheiten einer Zeitkonstante $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ aufgetragen sind, so erhält man Koagulationskurven, welche die in Fig. (1) dargestellten Verlaufskurven, welche von allen individuellen Verhältnissen, wie Konzentration der Lösung, Art und Größe der Teilchen, Temperatur usw. unabhängig sind, gelten, falls es sich nur um Koagulation mit dem Parameter der Zeit handelt. Letztere Größe bestimmt also nur den Maßstab der Zeitparameter T. Man ersieht auch daraus, wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die

Zahl der (jeder Kategorie von) Teilchen von Null an zu einem Maximalwert wächst und dann allmählich wieder gegen Null abnimmt.

Den ersten Prüfstein für die obige Theorie bildeten Messungen von Zsigmondy (an koagulierenden Goldhydrosolen) durch welche überhaupt die ganze theoretische Untersuchung angeregt worden war. Sie unterscheiden sich von früheren (Untersuchungen Reissig's und Galecki's) bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ebenfalls durch Teilchenzählung verfolgt wurde, hauptsächlich dadurch dass die Goldlösungen (infolge spezieller Herstellungsweise) eine besondere Gleichmässigkeit [illegible] und dass sie durch relativ großen Elektrolytzusatz (Null) zum Koagulieren gebracht wurden. Da infolgedessen diese „schnelle" Koagulation tatsächlich sehr rasch erfolgte, wurde ein Kunstgriff angewendet, indem der Koagulationsprozess nach der beabsichtigten Zeitspanne durch Vermischung mit einem kräftigen Schutzkolloid (Gummilösung) unterbrochen wurde, worauf sich die Auszählung der Teilchen mittels des Spaltultramikroskops ausführen lässt. Im Nachfolgenden sind für drei [illegible] Versuchsreihen die Zeiten t, die der Primärteilchen ν_1 (in relativem Mass), die Werte des Koeffizienten $\beta = 4\pi D R \nu_0 = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right]$ (laut Formel ( )) und die laut Formel ( ) rückberechneten Werte der ν_1 angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten ν_0, z, dem.

$\nu_0 = 0{\cdot}80 . 10^{10}$, $z = 13{\cdot}4 . 10^{-7}$

t	ν_1	β	ν_1 ber
0			
2			
10			
20			
30			

$\beta_{mittel} = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$

*) Die eingeklammerten Werte sind bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, indem die β Werte merklich konstant bleiben und die berechneten ν_1 mit den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen für 2–5 Sekunden, sowie von jenen welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat, absieht. Dass bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, lässt sich wohl leicht daraus erklären, dass die Vermischung mit dem Schutzkolloid und das Auftreten der Wirkung desselben eine gewisse Zeit erfordert. Wichtig ist das zahlenmässige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius $\frac{R}{r}$, welches sich aus dem β Wert ($\beta = 4\pi R D \nu$) unter Zuhilfenahme der Formel ( ) berechnen lässt. Wäre $\frac{R}{r} = 2$ so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden $\frac{R}{r}$ Werte von dieser Grössenordnung und beweisen, dass die Koagulation

nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahekräfte, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden, verursacht wird.
Der allzukleine Wert der ersten Messungsreihe lässt sich auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weiteres schönes Versuchsmaterial haben A. Westgren u. J. Reitstötter geliefert, indem sie (auf Anregung des Verfassers) anstatt der ermittelnden Anzahl der Primärteilchen ν_1 die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl $\Sigma\nu$ der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode (von Westgren später angegebene Abänderungen) anwandten, worüber dieselben in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher berichten werden. Als Beispiel sei hier eine derartige Versuchsreihe*) angeführt, welche sich auf Goldteilchen mit einem Radius 96 μμ und einer Anfangszahl $\nu_0 = 5{\cdot}22 . 10^8$ bezieht:

*) Siehe Zsigmondy loc. cit.

$t =$	0	60	120	180	300	420	600	900 Sek.
$\Sigma\nu . 10^8 =$	5·22	4·35	3·63	3·38	2·75	2·31	1·95	1·48
$\frac{R}{r} =$		2·56	2·81	2·33	2·33	2·31	2·16	2·19

Auch hier ergibt sich also, wie die aus Formel ( ) und ( ) berechneten $\frac{R}{r}$ Werte zeigen, ein ganz ähnliches Resultat bezüglich der Größe der Wirkungssphäre wie früher, trotz aller Unterschiede des Materials und der Versuchsanordnung. Diese beiden Experimentaluntersuchungen kann man also wohl als gewichtige Beweise für die oben dargelegten Theorie betrachten.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich, wie nochmals hervorgehoben sei, auf den Grenzfall der „raschen“, durch maximale Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierten Koagulation. Doch scheint mir, dass diese Theorie sich auch auf die langsame Koagulation ausdehnen lässt, wie solche bei teilweiser Entladung der Doppelschicht infolge geringen Elektrolytzusatzes eintritt, und zwar am einfachsten indem die naheliegende Annahme eingeführt wird, dass in diesem Falle ein Zusammentreffen zweier Teilchen nicht mit Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ε zur Vereinigung derselben führt.
Bezeichnet ε diesen Wahrscheinlichkeitsbruch, so bleiben offenbar alle früheren Formeln ( ) auch für diesen Fall gültig, falls man nur in denselben den Wert β ersetzt durch: $\alpha = 8\pi r D \varepsilon \nu_0 = \frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{\varepsilon}{\mu}\nu_0$
Es würden sich also die bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenem Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulationskurven (alle mit den Kurven Fig ( )) zur Deckung bringen lassen, durch entsprechende Wahl des Zeitmaßstabes; mit anderen Worten: die Kurven müssten untereinander affin sein und der Zeitmaßstab müsste der Konzentration ν_0 und dem Wirksamkeitskoeffizienten ε im umgekehrten Verhältnis zur „Koagulationszeit“ $T = \frac{3}{4}\frac{N}{H\Theta}\frac{\mu}{\varepsilon\nu_0}$ gegeben stehen.
Bemerkenswerter Weise würde, wie eine nähere Überlegung ergibt, auch dann noch dasselbe Affinitätsgesetz der Koagulationskurven giltig bleiben, wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, nur wäre dann deren Gestalt durch andere Formeln als ( ) definiert.

*) Selbst wenn der Wirksamkeitskoeffizient ε von der Größe der Teilchenkomplexe abhängen würde, müsste noch die Ähnlichkeit in Bezug auf verschiedene Konzentration ν_0 bestehen.

Eine Vergleichung dieser theoretischen Schlüsse mit experimentellem Material lässt sich bisher nur an den mittels indirekter Methode ausgeführten Untersuchungen anstellen, da die direkte Methode der Teilchenzählung bisher auf langsame Koagulation nicht systematisch angewandt wurde.

*) Koll. Z. ...
Auch die eigentliche spezielle Gestalt der Paschen'schen Koagulationskurven, insbesondere die Existenz der „Inkubationszeit" bei seinen Versuchen lässt sich an der Hand unserer Theorie erklären (loc. cit.).

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven *) (mittels einer empirischen Abscheidungs-Zeit-Konstante gefunden) von Paine als empirischer Ausdruck seiner Versuche an $Al(OH)_3$ festgestellt worden, wobei die Koagulationszeiten umgekehrt proportional mit v_0 und einer gewissen zwischen 5 und 6 liegenden Potenz des Elektrolytgehaltes ergaben. Auch die Viskositäts-Untersuchungen von Freundlich u. Ishizaka, sowie von Gann u. Freundlich haben die Ähnlichkeit der Kurven bei verschiedenen Elektrolytgehalt bestätigt — allerdings mit Ausnahme der Fälle, wo stark adsorbierbare mehrwertige und organische Ionen ins Spiel treten*) — ergaben jedoch keine Ähnlichkeit für verschiedene Werte des Kolloid-Anfangsgehaltes v_0, im Gegenteil würde sich

*) Es ist leicht begreiflich, dass unsere einfache Theorie auf die Fälle einzuschränken ist, wo der Elektrolytgehalt während der Koagulation sich nicht merklich ändert, wo also keine starke Adsorption stattfindet, da sonst der Wirksamkeitsfaktor ε während des Prozesses

zufolge Gann's Messungen der charakteristische Wendepunkt der Viskositätskurven bei wachsendem v_0 gegen den Anfangspunkt zu verschieben und schliesslich ganz verschwinden. Dieser Widerspruch klärt sich aber in einfacher Weise auf, wenn man den eingangs betonten Umstand berücksichtigt, dass nämlich die Viskositätszunahme kein direktes Mass für die Koagulation bildet. Wie ich bei einer früheren Gelegenheit*) bemerkt hatte, rührt das Wachsen der Zähigkeit bei Koagulation (dass Teilchenaggregate ein grösseres Volum „stabilisieren", als die Summe der einzelnen Teilchen volumina beträgt) vom Zusammenwirken zweier Umstände her: 1) dass die Viskosität einer starre Teilchen enthaltenden Suspension grösser ist als die Viskosität des flüssigen Mediums. Damals hatte ich auch schon darauf hingewiesen dass die Viskositätszunahme (1) nur für sehr verdünnte Lösungen proportional ist dem Teilchen-Suspensionsvolum v, bei grösserem Volumgehalt aber rascher wächst. Auch Gann's Messungen zeigen dasselbe und ermöglichen die Ableitung des empirischen Zusammenhangs zwischen dem „wirksamen" Volum und der Viskosität. Auf Grund dessen lässt sich nachweisen dass Gann's Koagulationskurven auch unseren Ähnlichkeitsgesetz in Bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt v_0 vollständig genügen leisten, wenn man nur sich um die Rückrechnung aus den direkten Viskositätsdaten die wirksamen Volumwerte in Betracht kommenden herauszuschälen.

Natürlich ist von diesem Standpunkt aus ein jeder Versuch, die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die direkten Viskositätswerte anzuwenden, von vornherein als aussichtslos verfehlt zu betrachten und ist es nicht zu verwundern, dass die betreffenden Bemühungen ( ) so wenig Erfolg gezeitigt haben.

Andrerseits dürfen auch unsere einfachen Formeln ( ) selbst nach Einführung des ε-Koeffizienten nicht als exakte Grundlage einer Theorie der Gann'schen Versuche gelten, da es sich bei dem daselbst verwendeten $Al_2(OH)_3$ Kolloid gewiss nicht um kugelförmige Teilchen handelte, sondern vielleicht um Kristallnadeln, wie die Bildung des voluminösen Gels vermuten lässt.

Immerhin habe ich zeigen können, dass die allgemeine Form der aus Gann's Messungen abgeleiteten „reduzierten" Koagulationskurven [illegible] deren Gestalt einigermaßen ähnlich ist, auch den von Freundlich u. Ishizaka dargestellten Viskositätskurven *)

die Stodyn'sche [illegible]: $\Sigma(t) = ν\,τ\,σ\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$

*) Diese Zeitschr. ...

[illegible]

sich in einfacher Weise aus der Formel (   ) erklären lässt, wenn man die allmähliche Vergrösserung des wirksamen Volums infolge der Koagulation ins Auge fasst.

Aus dem Gesagten geht wohl zur Genüge hervor, dass die theoretische Interpretation der Viskositätskurven koagulierender Kolloide eine recht komplizierte Sache ist und nur mit grosser Vorsicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen gestattet. Doch eignet sich die Viskositäts-Methode sehr gut dazu, eine der wichtigsten Fragen dieses Gebietes, die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration aufzuklären. Hiezu ist es nur nötig, die bei bestimmtem Kolloidgehalt und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Viskositäts-Kurven zu vergleichen und, falls sie sich als ähnlich erweisen, *) daraus das Verhältnis der betreffenden Zeitparameter abzuleiten. So fand ich z. B. aus den Gann'schen Tabellen, dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl i. L. im Verhältnis stehen von

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{\cdot}75 : 5{\cdot}92 : 12{\cdot}7.$$

Gann u. Freundlich finden nach einer anderen, weniger rationellen Methode ziemlich ähnliche Verhältniswerte und schliessen ähnlich wie früher Paine, dass die Koagulationsgeschwindigkeit einer hohen Potenz (2 bis 8) der Elektrolytkonzentration proportional ist. Dagegen möchte ich bemerken, dass ein Potenzgesetz hier überhaupt von vornherein ausgeschlossen ist, da ja unterhalb eines Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation eintritt, dagegen bei grossen Konzentrationen (in denen dann ... noch Irgmondy im Allgemeinen) ε erreicht wird.

Die empirische Festlegung dieser Verhältniswerte im ganzen Konzentrationsbereich würde sehr wichtige quantitative Aufschlüsse über die Wirksamkeit verschiedener Ionenarten ergeben und hier eröffnet sich auf Grund meiner Theorie ein weites Feld für exakte systematische Arbeit.

*) Wird das Ähnlichkeitsgesetz verletzt, so weist dies auf eine Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε von der Teilchengrösse hin (oder aber) auf eine starke Adsorption des wirksamen Elektrolyten.

Dieselbe würde es ermöglichen, die Natur der koagulierenden Anziehungswirkungen näher zu präzisieren und so zum weiteren Ausbau der oben dargelegten Koagulationstheorie beitragen, deren allgemeine Grundsätze man auf Grund des durch das vorliegende Tatsachenmaterial wohl bereits genügend sichergestellt betrachten kann.

[illegible]

Vergrößerung des erstarrenden Volumens infolge der [illegible] Temperatur [illegible] fort.

[illegible]

[illegible] im Verhältnis stehen [illegible]

[illegible] 60, 70, 80, 100 [illegible]

[illegible]

$\Sigma v = \frac{\Sigma v_0}{1+\frac{t}{T}}$ $(1+\frac{t}{T}) = \frac{n_0}{n}$

$\frac{1}{T} = \frac{n_0 - n}{n\,t} = (\frac{n_0}{n} - 1)\frac{1}{t}$

7177	7177	7177	7177	7177	7177	7177
6385	5599	5289	4393	3636	2900	1703
0792	1578	1888	2784	3541	4277	5474
1·200	1·438	1·545	1·898	2·260	2·677	3·527
0·200	0·438	0·545	0·898	1·260	1·677	2·527

0·00333
365
303
299
300
279
281
21606 : 7 = 3087

0·00 3087 . 300
1·9261

4896
5104

2·8522

t = 3239 sek.

2·2964

3·7783

1·1852 1·3704 1·5556

7177	7177	7177	7177	7177	7177	7177
0738	1368	1918	2846	3611	4551	5773
6439	5809	5259	4331	3566	2626	1404
4404	381	336	271	227	183	138
9208	8422	8112	7216	6459	5723	4526
0·833	0·695	0·647	0·527	0·442	0·373	0·283
0·664	556	5176	4216	354	2988	2·268
		2553				9542
		5104				5104
		7449				4438
0·183	0·366	0·556	0·926	1·292	1·852	2·778
0·366	0·732	1·112	1·852	2·584	3·704	5·556

Tematy do opracowania domowego:

Ciśnienie światła

Teorya masy elektromagnetycznej i doświadcz. (jej zastosowanie do cząstek)

III zasada termodynamiki.

~~Metody oznaczania liczby N~~

Zjawiska mechaniczne i cieplne w gazach rozrzedzonych.

Badania w zakresie widma pozafiołkowego.

Teorya i metody doświadcz. zjawisk dyfuzyjnych.

ad pag. 17

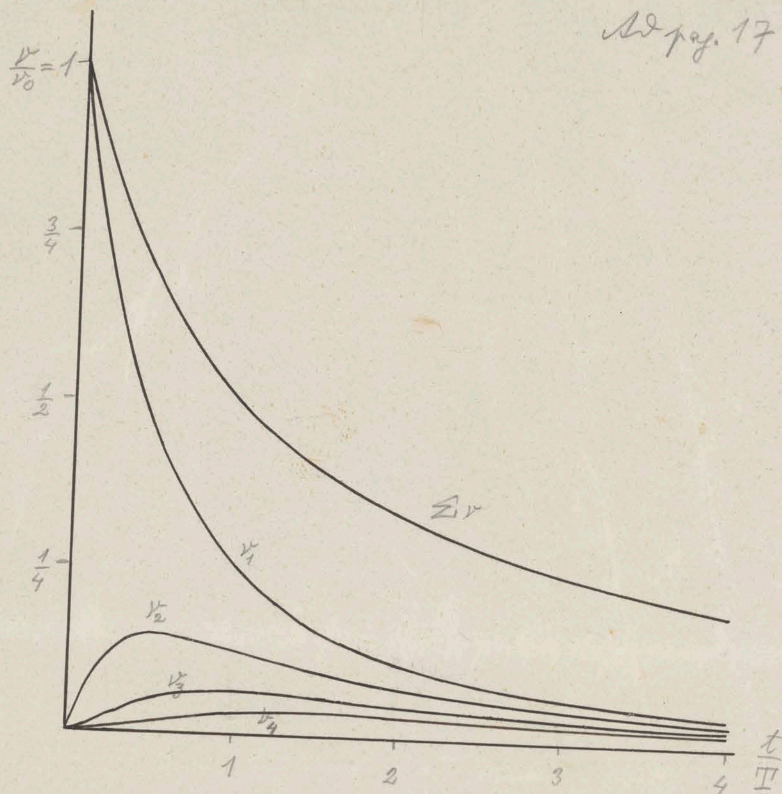


Fig. 1

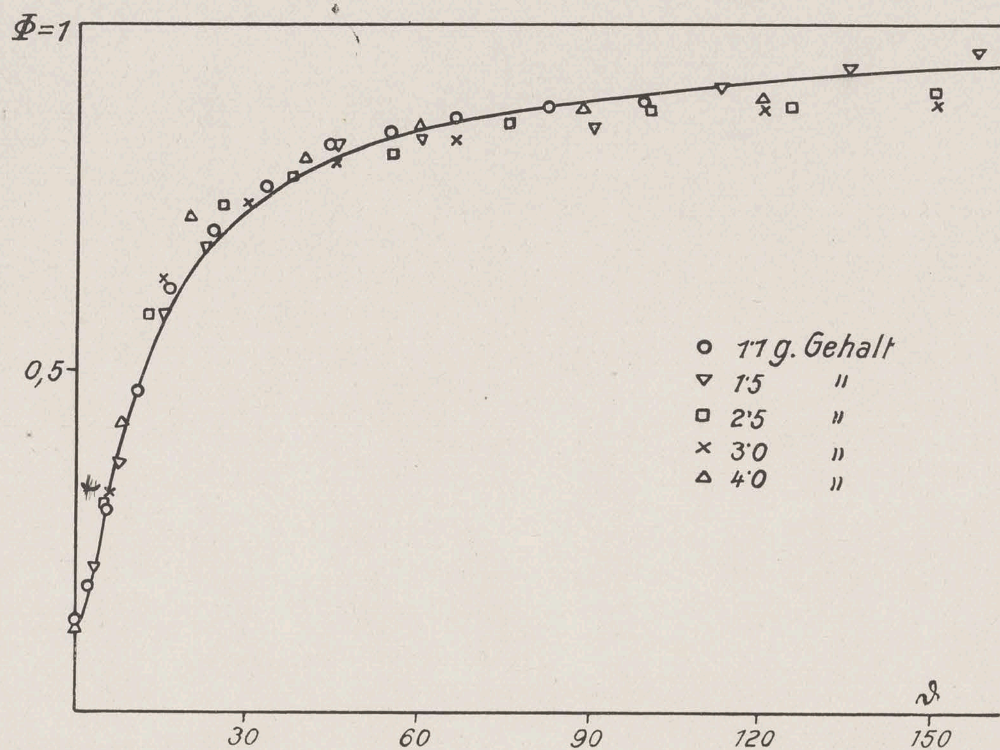


Fig. 3

